

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-147074

(43)Date of publication of application : 21.05.2003

(51)Int.Cl.

C08G 65/38
C08J 5/18
// H01M 8/02
H01M 8/10
C08L 71:00

(21)Application number : 2001-351750

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 16.11.2001

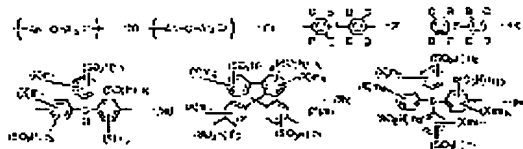
(72)Inventor : SAKAGUCHI YOSHIMITSU
HAMAMOTO SHIRO
NAKAO JUNKO
TATEMORI HIROSHI
TAKASE SATOSHI

(54) AROMATIC POLYARYLENE ETHER COMPOUND CONTAINING SULFONIC ACID GROUP AND POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a compound having excellent ionic conductivity, water-resistance and heat-resistance by controlling the amount of introduced sulfonic acid group and provide a resin composition of the compound and an ionic conductive film.

SOLUTION: The polyarylene ether compound having a sulfonic acid group contains a repeating unit expressed by formula (1) (Ar1 is a group of formula (3); Ar2 is a group of formula (4)) and a repeating unit expressed by formula (2) (Ar3 is a group expressed by either one of formulas (5a) to (5c); A is ketone group or sulfone group; B, C, D and E are each H, a 1-6C aliphatic group, nitro group, chlorine, bromine or iodine provided that at least two of B, C, D and E are H; and F is direct bond, sulfone group, ketone group, ether group or a 1-6C alkylidene group).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

16.09.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-147074

(P2003-147074A)

(43) 公開日 平成15年5月21日 (2003.5.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 8 G 65/38		C 0 8 G 65/38	4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/18	C E Z	C 0 8 J 5/18	C E Z 4 J 0 0 5
// H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	P 5 H 0 2 6
8/10		8/10	
C 0 8 L 71:00		C 0 8 L 71:00	Y
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 23 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-351750 (P2001-351750)

(22) 出願日 平成13年11月16日 (2001.11.16)

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 坂口 佳充

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 濱本 史朗

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

(74) 代理人 100064746

弁理士 深見 久郎 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スルホン酸基含有芳香族ポリアリーレンエーテル化合物および高分子電解質膜

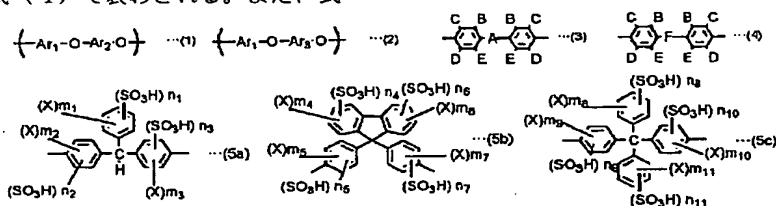
(57) 【要約】

【課題】 スルホン酸基の導入量を制御することにより、イオン伝導性、耐水性、耐熱性に優れた化合物、その樹脂組成物およびイオン伝導膜を提供する。

【解決手段】 下記の式 (1) で表わされる繰返し単位と下記の式 (2) で表わされる繰返し単位とを含んでいるスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル化合物。ただし、式 (1) において Ar_1 は下記の式 (3) で表わされ、 Ar_2 は下記の式 (4) で表わされる。また、式

(2) において Ar_3 は下記の式 (5a) ~ (5c) のいずれかで表わされる。ここで A はケトン基またはスルホン基を、B、C、D、E は水素または炭素 1 ~ 6 個を含む脂肪族基、ニトロ基、塩素、臭素、ヨウ素を、B、C、D、E のうち少なくとも 2 種は水素を示す。F は直接結合、スルホン基、ケトン基、エーテル基または炭素数 1 ~ 6 のアルキリデン基を示す。

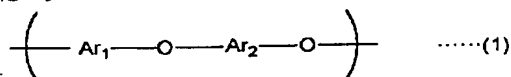
【化 1】



【特許請求の範囲】

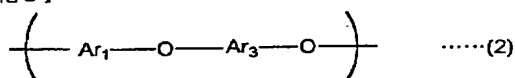
【請求項1】 下記の式（1）で表わされる繰返し単位と、下記の式（2）で表わされる繰返し単位と、を含んでいることを特徴とするスルホン酸基含有芳香族ポリアリーレンエーテル化合物。

【化1】



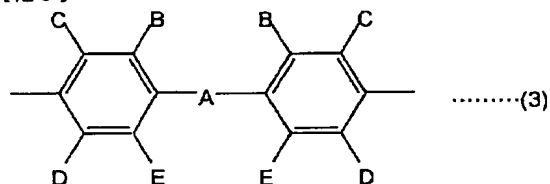
【式（1）において、 Ar_1 は下記の式（3）で表わされる結合単位を示し、 Ar_2 は下記の式（4）で表わされる結合単位を示す。】

【化2】



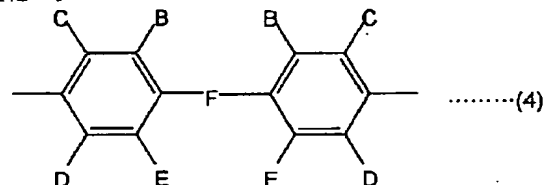
【式（2）において、 Ar_1 は下記の式（3）で表わされる結合単位を示し、 Ar_3 は下記の式（5a）～（5c）のいずれかで表わされる結合単位を示す。】

【化3】



【式（3）においては、Aはケトン基またはスルホン基を示す。B、C、D、Eは水素または炭素1～6個を含む脂肪族基、ニトロ基、塩素、臭素、ヨウ素であり、B、C、D、Eのうち少なくとも2種は水素よりなる。】

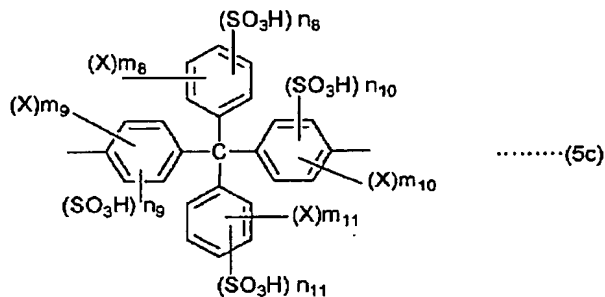
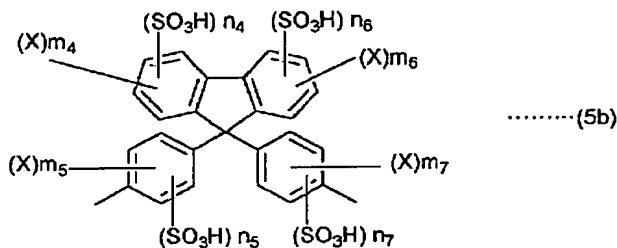
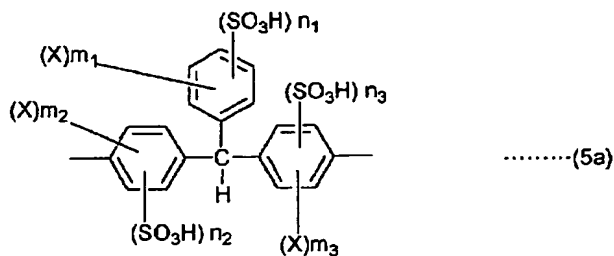
【化4】



【式（4）においては、Fは直接結合、スルホン基、ケトン基、エーテル基または炭素数1～6のアルキリデン基を示す。B、C、D、Eは水素または炭素1～6個を含む脂肪族基、ニトロ基、塩素、臭素、ヨウ素であり、B、C、D、Eのうち少なくとも2種は水素よりなる。】

【化5】

20



〔式(5a)～(5c)においては、 $n_1 \sim n_{11}$ は0～2の整数であって、 $(n_1 + n_2 + n_3)$ 、 $(n_4 + n_5 + n_6 + n_7)$ 、 $(n_8 + n_9 + n_{10} + n_{11})$ のいずれの群も0以外の整数である。また、置換基Xは炭素を1～3個含むアルキル基、炭素を1～3個含むアルコキシル基、水酸基、アミノ基、アシル基、水素またはハロゲンであり、 $m_s + n_s$ は $0 \leq m_s + n_s \leq 5$ ($s = 1, 8, 11$)または $0 \leq m_s + n_s \leq 4$ ($s = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 10$)で表わされる整数である。〕

【請求項2】 前記の式(5a)～(5c)中のそれぞれの芳香族環に1つつスルホン酸基が結合していることを特徴とする請求項1に記載のスルホン酸基含有芳香族ポリアリーレンエーテル化合物。

【請求項3】 前記の式(1)または(2)で表わされる繰返し単位以外の繰返し単位を含んでいることを特徴とする請求項1または2に記載のスルホン酸基含有芳香族ポリアリーレンエーテル化合物。

【請求項4】 前記の式(1)または(2)で表わされる繰返し単位のモル比の合計 α と、前記の式(1)また

は(2)で表わされる繰返し単位以外の繰返し単位のモル比の合計 $(1 - \alpha)$ とが、 $1 \leq \alpha / (1 - \alpha) \leq 99$ の関係を満たすことを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載のスルホン酸基含有芳香族ポリアリーレンエーテル化合物。

【請求項5】 前記の式(1)で表わされる繰返し単位のモル比 β と、前記の式(2)で表わされる繰返し単位のモル比 $(1 - \beta)$ とが、 $0.5 \leq \beta / (1 - \beta) \leq 10$ の関係を満たすことを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載のスルホン酸基含有芳香族ポリアリーレンエーテル化合物。

【請求項6】 対数粘度が0.1以上であることを特徴とする請求項1から5のいずれかに記載のスルホン酸基含有芳香族ポリアリーレンエーテル化合物。

【請求項7】 請求項1から6のいずれかに記載のスルホン酸基含有芳香族ポリアリーレンエーテル化合物が樹脂に混合されていることを特徴とする樹脂組成物。

【請求項8】 樹脂組成物全体の50質量%以上100質量%未満が、請求項1から6のいずれかに記載のスル

ホン酸基含有芳香族ポリアリーレンエーテル化合物で構成されていることを特徴とする請求項7に記載の樹脂組成物。

【請求項9】 請求項1から6のいずれかに記載の化合物を含有することを特徴とする高分子電解質膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、スルホン酸基含有芳香族ポリアリーレンエーテル化合物に関するものであり、特に、特定の位置にある芳香族環へスルホン酸基を導入することができ、その導入量を制御することができるスルホン酸基含有芳香族ポリアリーレンエーテル化合物およびその樹脂組成物に関し、ならびにそれらを用いたイオン伝導性、加工性、耐久性および耐熱性に優れた高分子電解質膜に関する。

【0002】

【従来の技術】燃料電池は、発電効率が高く、環境性に優れており、現在大きな課題となっている環境問題、エネルギー問題の解決に貢献可能な次世代の発電装置として期待されている。この燃料電池の中でも固体高分子型燃料電池は、他のいずれの方式に比べても小型かつ高出力であり、小規模オンサイト型、移動体（車載）用、携帯用の燃料電池として次世代の主力とされている。

【0003】現状では、固体高分子型燃料電池はまだ実用段階に至っていないが、試作、あるいはテスト段階で用いられている燃料電池の高分子電解質膜としては、パーフルオロアルキレン基を主骨格とし、一部にパーフルオロビニルエーテル側鎖の末端にスルホン酸基、カルボン酸基等のイオン交換基を有するフッ素系高分子電解質膜として「ナフィオン（R）」、「フレミオン（R）」等が知られている。

【0004】しかし、現状用いられている燃料電池の高分子電解質膜である「ナフィオン（R）」等では、100℃を超える条件で運転しようとする、高分子電解質膜の含水率が急激に落ちるほか、高分子電解質膜の軟化も顕著となり、将来が期待されているメタノールを燃料とする燃料電池においては、高分子電解質膜のメタノール透過による性能低下が起こり、十分な性能を発揮することができないという問題がある。

【0005】このような問題を解決するため、従来からフッ素系膜の代わりとなる耐熱性の芳香族環にスルホン酸基を導入した高分子電解質膜の検討が種々行なわれており、高分子電解質膜の耐熱性や化学的安定性を考慮すると、化合物骨格としては、芳香族ポリアリーレンエーテルケトン類や芳香族ポリアリーレンエーテルスルホン類等の芳香族ポリアリーレンエーテル系化合物を有望な構造ととらえることができ、たとえば、ポリアリーレンエーテルスルホン化スルホン化したもの（Journal of Membrane Science, 83, P. 211 (1993)）、ポリエーテルエーテルケトン化スルホン化したもの（特開平6-93114

号公報）、スルホン化ポリスチレン等がある。これらスルホン酸基は高分子電解質膜にプロトン伝導性を付与するために導入されるものである。

【0006】しかし、芳香族環にスルホン酸基を多く導入した場合には、スルホン酸基は親水性であることから、これら高分子電解質膜の耐水性が悪化して、水の膨潤による高分子電解質膜の強度低下等により高分子電解質膜が破損してしまうことがある。したがって、芳香族環にスルホン酸基を適度に導入するように制御することが必要となる。

【0007】たとえば従来においては、親電子求核置換反応であるスルホン化反応を制御するために、エーテル結合で挟まれた活性の高い芳香族環と、ケトン基やスルホン基等が結合した活性の低い芳香族環との存在比をコントロールした共重合体等でスルホン酸基導入量を制御しようとする試みが行われてきたが、十分な効果が得られていなかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】上記事情に鑑みて、本発明は、特定の位置にある芳香族環にスルホン酸基を特定量導入したスルホン酸基含有芳香族ポリアリーレンエーテル化合物およびその樹脂組成物を提供し、ならびにそれらを用いたイオン伝導性、加工性、耐久性および耐熱性に優れた高分子電解質膜を提供することを目的とする。

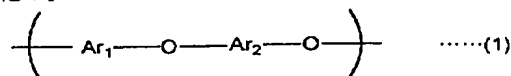
【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記の式

(1) で表わされる繰返し単位と下記の式(2) で表わされる繰返し単位とを含んでいるスルホン酸基含有芳香族ポリアリーレンエーテル化合物である。

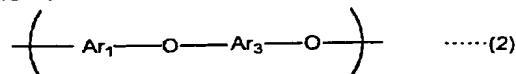
【0010】

【化6】



【0011】

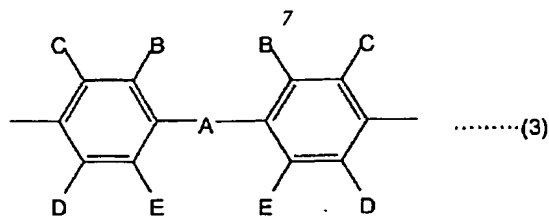
【化7】



【0012】ただし、式(1)において、Ar₁は下記の式(3)で表わされる結合単位を示し、Ar₂は下記の式(4)で表わされる結合単位を示す。また、式(2)において、Ar₁は下記の式(3)で表わされる結合単位を示し、Ar₃は下記の式(5a)～(5c)のいずれかで表わされる結合単位を示す。

【0013】

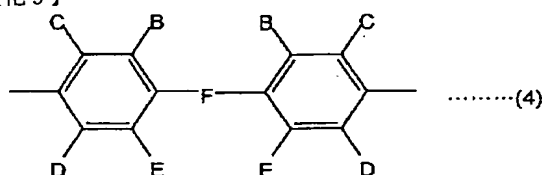
【化8】



【0014】ここで、上記の式(3)においては、Aはケトン基またはスルホン基を示し、B、C、D、Eは水素または炭素1～6個を含む脂肪族基、ニトロ基、塩素、臭素、ヨウ素のうちのいずれかであり、B、C、D、Eのうち少なくとも2種は水素よりなっている。

【0015】

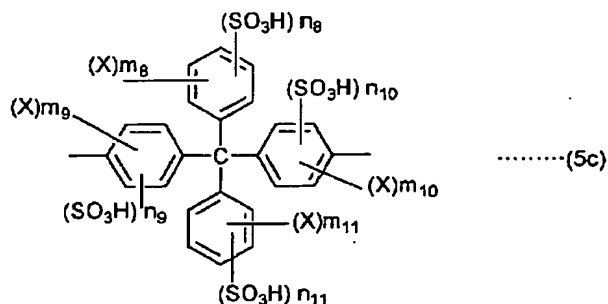
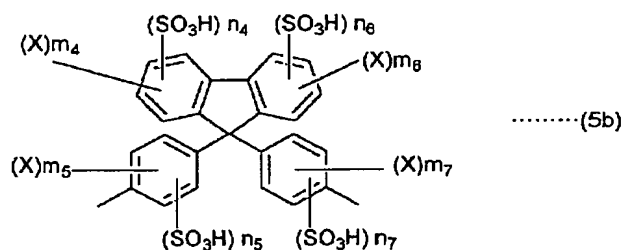
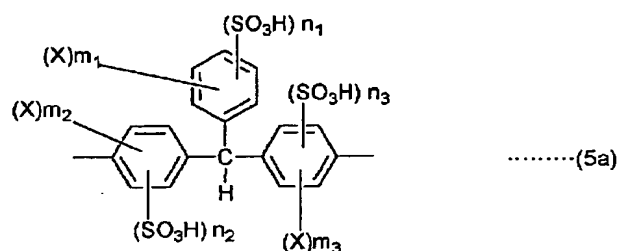
【化9】



【0016】上記の式(4)においては、Fは直接結合、スルホン基、ケトン基、エーテル基または炭素数1～6のアルキリデン基を示し、B、C、D、Eは水素または炭素1～6個を含む脂肪族基、ニトロ基、塩素、臭素、ヨウ素であり、B、C、D、Eのうち少なくとも2種は水素よりなっている。

【0017】

【化10】



【0018】上記の式(5a)～(5c)において、 $n_1 \sim n_{11}$ は0～2の整数であって、 $(n_1 + n_2 + n_3)$ 、 $(n_4 + n_5 + n_6 + n_7)$ 、 $(n_8 + n_9 + n_{10} + n_{11})$ のいずれの群も0以外の整数であり、置換基Xは炭素を1～3個含むアルキル基、炭素を1～3個含むアルコキシル基、水酸基、アミノ基、アシル基、水素またはハロゲンであり、 $m_s + n_s$ は $0 \leq m_s + n_s \leq 5$ ($s = 1, 8, 11$)または $0 \leq m_s + n_s \leq 4$ ($s = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 10$)で表わされる整数である。

【0019】ここで、本発明では、上記の式(5a)～(5c)中のそれぞれの芳香族環に1つずつスルホン酸基が結合していることが好ましい。

【0020】また、上記の式(1)または(2)で表わされる繰返し単位以外の繰返し単位を含んでいてもよい。

【0021】また、上記の式(1)または(2)で表わされる繰返し単位のモル比の合計 α と、上記の式(1)または(2)で表わされる繰返し単位以外の繰返し単位のモル比の合計 $(1 - \alpha)$ とが、 $1 \leq \alpha / (1 - \alpha) \leq 99$ の関係を満たすことが好ましい。

【0022】また、上記の式(1)で表わされる繰返し単位のモル比 β と、上記の式(2)で表わされる繰返し単位のモル比 $(1 - \beta)$ とが、 $0.5 \leq \beta / (1 - \beta) \leq 10$ の関係を満たすことが好ましい。

【0023】また、本発明のスルホン酸基含有芳香族ポリアリーレンエーテル化合物の対数粘度は0.1以上であることが好ましい。

【0024】また、本発明のスルホン酸基含有芳香族ポリアリーレンエーテル化合物が樹脂に混合されている樹脂組成物であることが好ましい。この場合には、この樹脂組成物全体の50質量%以上100質量%未満が、スルホン酸基含有芳香族ポリアリーレンエーテル化合物で構成されていることが好ましい。

【0025】また、本発明のスルホン酸基含有芳香族ポリアリーレンエーテル化合物を含む高分子電解質膜であることが好ましい。

【0026】

【発明の実施の形態】<スルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル化合物>本発明のスルホン酸基含有芳香族ポリアリーレンエーテル化合物は、上記の式(1)で表わされる繰返し単位と上記の式(2)で表わされる繰返し単位とを含んでいる新規な化合物である。

【0027】 A_{r1} は上記の式(3)で表わされる。上記の式(3)において、Aはケトン基またはスルホン基のうちのいずれかに該当し、B、C、D、Eは水素または炭素1～6個を含む脂肪族基、ニトロ基、塩素、臭素、ヨウ素のうちのいずれかに該当する。また、B、C、D、Eのうち少なくとも2種は水素よりなっている。したがって、 A_{r1} は上記AからEによって形成されるあらゆる構造を選択し得る。

【0028】ここで、 A_{r1} の前駆体の例としては、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン、4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホン、4, 4'-ジフルオロベンゾフェノン等が挙げられる。

【0029】 A_{r2} は上記の式(4)で表わされる。上記の式(4)においては、Fは直接結合、スルホン基、ケトン基、エーテル基または炭素数1～6のアルキリデン基のうちのいずれかに該当し、B、C、D、Eは水素または炭素1～6個を含む脂肪族基、ニトロ基、塩素、臭素、ヨウ素のうちのいずれかに該当する。また、B、C、D、Eのうち少なくとも2種は水素よりなっている。したがって、 A_{r2} は上記AからEによって形成されるあらゆる構造を選択し得る。

【0030】 A_{r2} の前駆体の例としては、4, 4'-ビフェノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、3, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル)メタン等が挙げられる。

【0031】 A_{r3} は上記の式(5a)～(5c)のいずれかで表わされる。上記の式(5a)～(5c)において、 $(SO_3H)_{n1} \sim (SO_3H)_{n11}$ における $n_1 \sim n_{11}$ は式(5a)～(5c)に示されたそれぞれの芳香族環に結合しているスルホン酸基の数を表わし、 $n_1 \sim n_{11}$ はそれぞれ0から2のうちから選択される整数である。また、式(5a)中の芳香族環に結合しているスルホン酸基の数の合計を $(n_1 + n_2 + n_3)$ 、式(5b)中の芳香族環に結合しているスルホン酸基の数の合計を $(n_4 + n_5 + n_6 + n_7)$ 、式(5c)中の芳香族環に結合しているスルホン酸基の数の合計を $(n_8 + n_9 + n_{10} + n_{11})$ で表わしており、これらのいずれの群も0以外の整数である。また、Xは置換基を表わしており、この置換基Xは炭素を1～3個含むアルキル基、炭素を1～3個含むアルコキシル基、水酸基、アミノ基、アシル基、水素またはハロゲンのうちのいずれかに該当する。また、 $(X)_m$ におけるmは、式(5a)～(5c)に示されたそれぞれの芳香族環に結合している置換基Xの数を表わし、 $m_s + n_s$ は $0 \leq m_s + n_s \leq 5$ ($s = 1, 8, 11$)または $0 \leq m_s + n_s \leq 4$ ($s = 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 10$)で表わされる整数である。

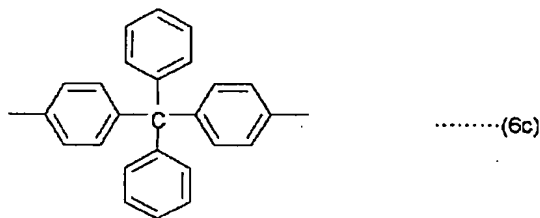
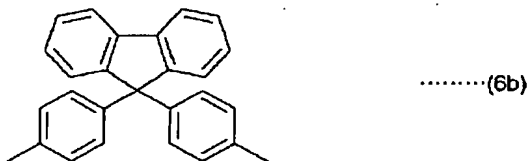
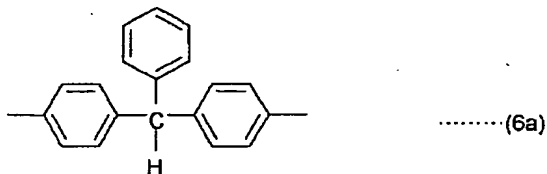
【0032】ここで、本発明においては、上記の式(5a)～(5c)における $n_1 \sim n_{11}$ がすべて1であること、すなわち下記の式(6a)～(6c)におけるそれぞれの芳香族環に1つずつスルホン酸基が導入されるようにスルホン化反応を制御することが好ましい。また、

11

Ar₃は式(5a)～(5c)に示されるあらゆる構造を選択し得る。

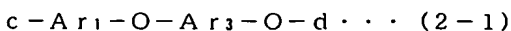
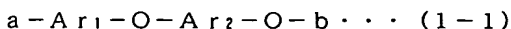
【0033】

【化11】



【0034】このAr₃の前駆体の例としては、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン等が挙げられ、これらをスルホン化することによって最終的にAr₃として式(5a)～(5c)を得る。また、Ar₃がモノマー段階からスルホン化されているものとしては、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン等の各芳香族環上にスルホン酸基が導入されているもの等が挙げられる。

【0035】そして、式(1)で表わされる繰返し単位と、式(2)で表わされる繰返し単位との両端の結合部位に下記の式(1-1)および式(2-1)のように番号をつけた場合、



12

式(1-1)および式(2-1)で表わされる繰返し単位とが結合する場合には、aとb、aとd、cとb、cとdのうち、いずれの結合部位同士の組み合わせで結合してもよい。

【0036】ここで、結合単位Ar₁の構造は式(3)で表わされる構造であればどのような構造であってもよい。また、本発明のスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル化合物中に含有される結合単位Ar₁の構造は必ずしも一種類に限定されるものではなく、二種類以上の構造からなるAr₁が同じ化合物中に含有されていてもよい。

【0037】同様に、結合単位Ar₂の構造は式(4)で表わされる構造であればどのような構造であってもよい。また、本発明のスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル化合物中に含有される結合単位Ar₂の構造は必ずしも一種類に限定されるものではなく、二種類以上の構造からなるAr₂が同じ化合物中に含有されていてもよい。

【0038】さらに、結合単位Ar₃の構造は式(5a)～(5c)のいずれかで表わされる構造であればどのような構造であってもよい。また、本発明のスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル化合物中に含有される結合単位Ar₃の構造は必ずしも一種類に限定されるものではなく、二種類以上の構造からなるAr₃が同じ化合物中に含有されていてもよい。たとえば、同じ化合物中においてAr₃は、式(5a)で表わされる構造と、式(5b)で表わされる構造と、式(5c)で表わされる構造とをとることができる。

【0039】したがって、本発明の一つの化合物中において、式(1)で表わされる繰返し単位の化学構造は繰返し単位ごとに異なり得る。これは式(2)で表わされる繰返し単位の場合も同様である。

【0040】そして、式(1)で表わされる繰返し単位と、式(2)で表わされる繰返し単位とが結合する場合には、ランダム共重合の形で結合していてもよく、ブロック共重合の形で結合していてもよい。

【0041】さらに、式(1)と式(2)との結合間にその他の繰返し単位が含まれていてもよい。ここで、その他の繰返し単位には、式(1)または式(2)で表わされる繰返し単位も含まれ得る。

【0042】また、式(1)または(2)で表わされる繰返し単位以外の繰返し単位にはたとえば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラメチレンオキシド等のアルキレンエーテル、パーフルオロアルキレンエーテル、芳香族イミド、アミド、オキサゾール、チアゾール等の結合を有する芳香族エーテル、チオフェン、ピロール等のテトロ環含有芳香族エーテル、芳香族スルフィド等がある。

【0043】また、上記の式(1)または(2)で表わされる繰返し単位のリモル比の合計αと、式(1)または

(2) で表わされる繰返し単位以外の繰返し単位のモル比の合計 $(1-\alpha)$ とが、 $1 \leq \alpha / (1-\alpha) \leq 99$ の関係を満たすことが好ましい。これは、上記範囲内の比率において、式 (1) または (2) で表わされる繰返し単位以外の繰返し単位を含む高分子電解質膜を作製した場合には、繰返し単位 (1) または (2) のみから高分子電解質膜を作製した場合と同程度の良好なイオン伝導性が得られるためである。また、これらのモル比の比率が $\alpha / (1-\alpha) < 1$ である場合には、化合物中のスルホン酸基含有芳香族ポリアリーレンエーテル化合物の濃度が低くなり良好なイオン伝導性が得られない傾向にあり、また、高分子主鎖中のスルホン酸基を含有するユニットが非連続相となり伝導するイオンの移動度が低下する傾向にある。

【0044】また、上記の式 (1) で表わされる繰返し単位のモル比 β と、上記の式 (2) で表わされる繰返し単位のモル比 $(1-\beta)$ とが、 $0.5 \leq \beta / (1-\beta) \leq 10$ の関係を満たすことが好ましい。これは、上記の式 (1) および (2) で表わされる繰返し単位のモル比の比率がこの範囲内にある場合には、高分子電解質膜のイオン伝導性と耐水性とがともに優れる傾向にあるためである。また、この比率が $10 < \beta / (1-\beta)$ である場合には高分子電解質膜のイオン伝導性が不十分となり、 $\beta / (1-\beta) < 0.5$ である場合には高分子電解質膜が膨潤し、高分子電解質膜の耐水性が悪化する傾向にある。

【0045】また、本発明のスルホン酸基含有芳香族ポリアリーレンエーテル化合物の対数粘度は 0.1 以上であることが好ましい。この対数粘度が 0.1 より小さい場合には本発明のスルホン酸基含有芳香族ポリアリーレンエーテル化合物等を含む高分子電解質膜が燃料電池として使用に耐え得る十分な強度および耐水性を示さない傾向にある。

【0046】ここで、本発明のスルホン酸基含有芳香族ポリアリーレンエーテル化合物の平均分子量は 1000 以上 50000 以下であることが好ましい。平均分子量が 1000 未満である则该化合物を含む成形体の十分な強度が得られない傾向にあり、50000 より大きいと加工が困難となる傾向にある。

【0047】＜スルホン酸基含有芳香族ポリアリーレンエーテル化合物の製造方法＞式 (1) または式 (2) で表わされる繰返し単位を含有する本発明のスルホン酸基含有芳香族ポリアリーレンエーテル化合物は、式 (1) または式 (2) で表わされる繰返し単位を形成する単量体を重合した重合体を経て、下記の式 (6a) ～ (6c) で表わされる芳香族環にスルホン酸基を導入するスルホン化反応を行うことによって得ることができる。

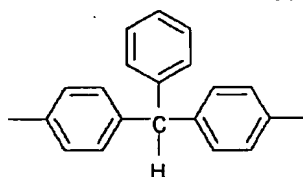
【0048】

【化12】

(8)

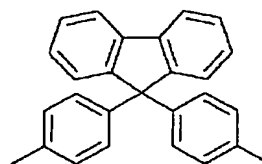
特開2003-147074

14



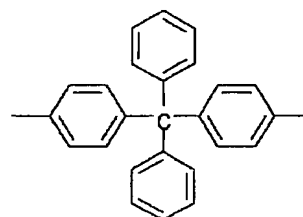
.....(6a)

10



.....(6b)

20



.....(6c)

30

【0049】ここで、(6a) ～ (6c) で表わされる芳香族環にスルホン酸基を導入するためには、適当なスルホン化剤を有機溶媒中で反応させること等により、本発明のスルホン酸基含有芳香族ポリアリーレンエーテル化合物を得ることができる。

【0050】ここで、本発明のスルホン酸基含有芳香族ポリアリーレンエーテル化合物を製造するために用いられるスルホン化剤としては、特に限定されるものではないが、たとえば、濃硫酸や発煙硫酸（たとえば、Solid State Ionics, 106, P. 219 (1998) に開示）、クロロ硫酸（たとえば、J. Polym. Sci., Polym. Chem., 22, P. 295 (1984) に開示）、無水硫酸鉛（たとえば、J. Polym. Sci., Polym. Chem., 22, P. 721 (1984)、J. Polym. Sci., Polym. Chem., 23, P. 1231 (1985) 等）等に好適に使用することができる。本発明のスルホン酸基含有芳香族ポリアリーレンエーテル化合物の製造は、これらの試薬を用い、化合物構造に応じた反応条件を選定することにより実施することができる。

【0051】また、これらのスルホン化剤に加えて、特許第2884189号公報に記載のスルホン化剤、すなわち、1, 3, 5-トリメチルベンゼン-2-スルホン酸、1, 3, 5-トリメチルベンゼン-2, 4-ジスル

50

ホン酸、1, 2, 4-トリメチルベンゼン-5-スルホン酸、1, 2, 4-トリメチルベンゼン-3-スルホン酸、1, 2, 3-トリメチルベンゼン-4-スルホン酸、1, 2, 3, 4-テトラメチルベンゼン-5-スルホン酸、1, 2, 3, 5-テトラメチルベンゼン-4-スルホン酸、1, 2, 4, 5-テトラメチルベンゼン-3-スルホン酸、1, 2, 4, 5-テトラメチルベンゼン-3, 6-ジスルホン酸、1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルベンゼン-6-スルホン酸、1, 3, 5-トリエチルベンゼン-2-スルホン酸、1-エチル-3, 5-ジメチルベンゼン-2-スルホン酸、1-エチル-3, 5-ジメチルベンゼン-4-スルホン酸、1-エチル-3, 4-ジメチルベンゼン-6-スルホン酸、1-エチル-2, 5-ジメチルベンゼン-3-スルホン酸、1, 2, 3, 4-テトラエチルベンゼン-5-スルホン酸、1, 2, 4, 5-テトラエチルベンゼン-3-スルホン酸、1, 2, 3, 4, 5-ペンタエチルベンゼン-6-スルホン酸、1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン-2-スルホン酸、1-プロピル-3, 5-ジメチルベンゼン-4-スルホン酸等を用いることも可能である。

【0052】上記のスルホン化剤の中でも、スルホン酸基の両側のオルソ位に低級アルキルが置換された化合物、たとえば、1, 3, 5-トリメチルベンゼン-2-スルホン酸、1, 2, 4, 5-テトラメチルベンゼン-3-スルホン酸、1, 2, 3, 5-テトラメチルベンゼン-4-スルホン酸、1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルベンゼン-6-スルホン酸、1, 3, 5-トリメチルベンゼン-2, 4-ジスルホン酸、1, 3, 5-トリエチルベンゼン-2-スルホン酸、等が特に好ましく、さらには、1, 3, 5-トリメチルベンゼン-2-スルホン酸が最も好ましい。

【0053】ここで、本発明のスルホン酸基含有芳香族ポリアリーレンエーテル化合物を製造する際は、スルホン酸基含有芳香族ポリアリーレンエーテル化合物100質量部に対して、これらのスルホン化剤は、30～5000質量部の範囲で加えることが好ましく、50～2000質量部の範囲で加えればさらに好ましい。スルホン化剤の添加量が30質量部未満の場合には、スルホン化反応が十分に進行しない傾向にあり、スルホン化剤の添加量が5000質量部を超える場合には、反応後のスルホン化剤処理に多くの労力が必要となる傾向にある。

【0054】また、本発明のスルホン酸基含有芳香族ポリアリーレンエーテル化合物を製造するために用いられる有機溶媒としては、特に限定されるものではなく、スルホン化反応に悪影響を及ぼさないものであれば従来から公知のものを使用することができる。具体例としては、クロロホルム、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン等のハロゲン化

脂肪族炭化水素類、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素類、ニトロメタン、ニトロベンゼン、等のニトロ化合物類、トリメチルベンゼン、トリブチルベンゼン、テトラメチルベンゼン、ペンタメチルベンゼン等のアルキルベンゼン類、スルホラン等の複素環化合物類、オクタン、デカン、シクロヘキサン等の直鎖、分枝鎖または環状の脂肪族飽和炭化水素類が挙げられる。

【0055】これらの溶剤は、一種または二種以上を混合して使用してもよく、その使用量は、適宜選択されるが、通常はスルホン化剤100質量部に対して100～2000質量部の範囲にあることが好ましい。溶剤の量が100質量部未満の場合には、スルホン化反応を均一に進めるのが困難となる傾向にあり、溶剤の量が2000質量部を超える場合には、反応後の溶剤とスルホン化剤との分離、溶剤の回収に多くの労力が必要となる傾向にある。

【0056】また、本発明のスルホン酸基含有芳香族ポリアリーレンエーテル化合物を製造する方法としては、上述の方法に限定されず、上記の式(6a)～(6c)で表わされる芳香族環に対してスルホン化反応を行ない上記の式(5a)～(5c)で表わされるようにスルホン酸基を導入してから、重合反応を経て作製することもできる。ここで、式(5a)～(5c)中のスルホン酸基は、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等の塩構造としてから重合反応を行なうことが好ましい。

【0057】また、本発明においては、上記の式(5a)～(5c)における $n_1 \sim n_{11}$ がすべて1であること、すなわち上記の式(6a)～(6c)におけるそれぞれの芳香族環に1つつつスルホン酸基が導入されるようにスルホン化反応を制御することがより好ましいが、マイルドな条件の下でスルホン化反応を行なうことによりこれを達成することができる。

【0058】これは、本発明者らが鋭意検討した結果、側鎖のように主鎖骨格を形成しない芳香族環が主鎖骨格を形成する芳香族環よりもスルホン化反応に極めて高い活性を示すことを見出し、化合物の構造として上記の式(1)～(4)および(6a)～(6c)で表わされる繰返し単位を含む構造において、化合物中の特定の芳香族環に定量的にスルホン酸基を導入できることを見出したためである。

【0059】このことにより、電子密度的には活性の程度に差が少ない場合でも、置換基による立体障害が考えられる構造を組み合わせることにより、特定の芳香族環のみに選択的にスルホン酸基を導入することができることがわかり、上記の式(1)～(4)および(6a)～(6c)で表わされる繰返し単位を化合物構造として選択することにより、上記の式(6a)～(6c)に示されたそれぞれの芳香族環に1つつつスルホン酸基が導入されるようにスルホン化反応を制御することが可能とな

った。

【0060】従来においても、上記一般式(6a)～(6c)の構造の一部を含む化合物をスルホン化することについては、WO00/15691に述べられている。しかしながら、ここでは、上記一般式(6a)～(6c)を含む化合物構造はスルホン酸基が導入される一般候補のリストに上がっているが、どのような形でスルホン酸基が導入されるかについての議論はない。上記の式(6a)～(6c)におけるそれぞれの芳香族環に1つずつスルホン酸基が導入された本発明の化合物は、本発明者らが化合物を構成する特定の繰返し単位の組み合わせと、より穏和なスルホン化条件について鋭意検討を進めたことによりたどり着いたものである。

【0061】上述のマイルドな条件の下でのスルホン化反応としては、反応温度-20～60℃の範囲、反応時間0.5～20時間の範囲でのスルホン化反応がある。ここで、反応温度が-20℃未満では、スルホン化反応が遅くなり、反応温度が60℃を超えると、特定の芳香族環にのみスルホン酸基を導入することが困難となる傾向にある。

【0062】なお、本発明のスルホン酸基含有芳香族ポリアリーレンエーテル化合物の精製方法は、従来から公知の精製方法を好適に使用可能であるが、たとえば、得られた本発明のスルホン酸基含有芳香族ポリアリーレンエーテル化合物が固体状の場合には濾過後に溶剤で洗浄して乾燥することにより、オイル状の場合には分液することにより、反応溶液に溶解している場合には有機溶媒を蒸発除去することにより、精製することができる。

【0063】あるいは、本発明のスルホン酸基含有芳香族ポリアリーレンエーテル化合物が含まれる反応液に水を加え、必要に応じてアルカリ成分を加えて溶解し、溶剤相と水相に分離した後に、水相より酸析や塩析等の方法により沈殿化させ、濾過後に溶剤で洗浄して乾燥させることにより精製することもできる。

【0064】また、濃硫酸等のスルホン化剤のみで反応を行なう場合には、反応液を水中に注ぐことにより化合物を沈殿させて、回収および精製を行なうことも有効である。

【0065】＜樹脂組成物＞本発明は、本発明のスルホン酸基含有芳香族ポリアリーレンエーテル化合物を含有する樹脂組成物を含む。

【0066】ここで、本発明の樹脂組成物は、本発明のスルホン酸基含有芳香族ポリアリーレンエーテル化合物一種のみからなる樹脂組成物であってもよいが、本発明のスルホン酸基含有芳香族ポリアリーレンエーテル化合物を一種または二種以上含有していてもよい。また、本発明の樹脂組成物は、本発明のスルホン酸基含有芳香族ポリアリーレンエーテル化合物のみからなる樹脂組成物であってもよいが、その特性を著しく低下しない範囲で、構造の異なる他の種類の樹脂を含有していてもよ

い。

【0067】この樹脂の種類としては、具体的には、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリスチレン(PS)、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、ABS樹脂およびAS樹脂等の汎用樹脂、ポリアセテート(POM)、ポリカーボネート(PC)、ポリアミド(PA:ナイロン)、ポリエチレンテレフタレート(PET)およびポリブチレンテレフタレート(PBT)等のエンジニアリングプラスチック、ならびにポリフェニレンスルフィド(PPS)、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリケトン(PK)、ポリイミド(PI)、ポリシクロヘキサジメタノールテレフタレート(PCCT)、ポリアリレート(PAR)及び各種液晶ポリマー(LCP)等の熱可塑性樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ノボラック樹脂等の熱硬化性樹脂等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0068】また、この場合には、本発明のスルホン酸基含有芳香族ポリアリーレンエーテル化合物が、樹脂組成物全体の50質量%以上100質量%未満含まれていることが好ましい。より好ましくは70質量%以上100質量%未満である。本発明のスルホン酸基含有芳香族ポリアリーレンエーテル化合物の含有量が樹脂組成物全体の50質量%未満の場合には、この樹脂組成物を含む高分子電解質膜の樹脂組成物中のスルホン酸基濃度が低くなり良好なイオン伝導性が得られない傾向にあり、また、スルホン酸基を含有するユニットが非連続相となり伝導するイオンの移動度が低下する傾向にある。

【0069】なお、本発明の樹脂組成物は、必要に応じて、たとえば、酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、粘着付与剤、可塑剤、架橋剤、粘度調整剤、静電気防止剤、抗菌剤、消泡剤、分散剤、重合禁止剤、等の各種添加剤を含んでいてもよい。

【0070】＜成形体＞本発明のスルホン酸基含有芳香族ポリアリーレンエーテル化合物およびその樹脂組成物は、押し出し、紡糸、圧延またはキャスト等任意の方法で繊維やフィルム等の成形体とすることができる。中でも適当な溶媒に溶解した溶液から成形することが好ましい。この溶媒としては、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、ヘキサメチルホスホンアミド等の非プロトン極性溶媒や、メタノール、エタノール等のアルコール類から適切なものを選ぶことができるがこれらに限定されるものではない。これらの溶媒は、可能な範囲で複数を混合して使用してもよい。溶液中の化合物濃度は0.1～50質量%の範囲であることが好ましい。溶液中の化合物濃度が0.1質量%未満である場合には成形性が悪化する傾向にあり、50質量%を超えると加工性が悪化する傾向にある。

【0071】溶液から成形体を得る方法は従来から公知の方法を用いて行なうことができる。たとえば加熱、減

圧乾燥、化合物を溶解する溶媒と混和することができる化合物非溶媒への浸漬等によって、溶媒を除去し成形体を得ることができる。溶媒が有機溶媒の場合は、加熱又は減圧乾燥で溶媒を留去させることが好ましい。この際、必要に応じて他の化合物と複合された形で繊維状、フィルム状、ペレット状、プレート状、ロッド状、パイプ状、ボール状、ブロック状等の様々な形状に成形することもできる。溶解性挙動が類似する化合物と組み合わせた場合には、良好な成形をすることができる点で好ましい。

【0072】＜高分子電解質膜＞また、本発明のスルホン酸基含有芳香族ポリアリーレンエーテル化合物またはその樹脂組成物から高分子電解質膜を作製することもできる。

【0073】高分子電解質膜を成形する手法として最も好ましいのは、溶液からのキャストであり、キャストした溶液から上記のように溶媒を除去して高分子電解質膜を得ることができる。溶媒の除去は、乾燥によることが高分子電解質膜の均一性からは好ましい。また、化合物や溶媒の分解や変質をさけるため、減圧下でできるだけ低い温度で乾燥することもできる。また、溶液の粘度が高い場合には、基板や溶液を加熱して高温でキャストすると溶液の粘度が低下して容易にキャストすることができる。

【0074】キャストする際の溶液の厚みは特に制限されないが、10～1000 μ mであることが好ましい。より好ましくは50～500 μ mである。溶液の厚みが10 μ mよりも薄いと高分子電解質膜としての形態を保てなくなる傾向にあり、1000 μ mよりも厚いと不均一な高分子電解質膜ができやすくなる傾向にある。溶液のキャスト厚を制御する方法としては従来から公知の方法を用いることができる。例えば、アプリケータ、ドクターブレード等を用いて一定の厚みにしたり、ガラスシャーレ等を用いてキャスト面積を一定にして溶液の量や濃度で厚みを制御することができる。キャストした溶液は、溶媒の除去速度を調整することでより均一な高分子電解質膜を得ることができる。たとえば、加熱する場合には最初の段階では低温にして蒸発速度を下げたりすることができる。また、水等に浸漬する場合には、溶液を空気中や不活性ガス中に適当な時間放置しておく等して化合物の凝固速度を調整することができる。

【0075】本発明の高分子電解質膜は目的に応じて任意の膜厚にすることができるが、イオン伝導性の面からはできるだけ薄いことが好ましい。具体的には5～200 μ m以下であることが好ましく、5～50 μ m以下であることが最も好ましい。高分子電解質膜の厚みが5 μ mより薄いと高分子電解質膜の取り扱いが困難となり燃料電池を作製した場合に短絡等が起こる傾向にあり、200 μ mよりも厚いと高分子電解質膜の電気抵抗値が高くなり

燃料電池の発電性能が低下する傾向にある。

【0076】また、高分子電解質膜のイオン伝導性は0.05S/cm以上であることが好ましい。イオン伝導性が0.05S/cm以上である場合には、その高分子電解質膜を用いた燃料電池において良好な出力が得られる傾向にあり、0.05S/cm未満である場合には燃料電池の出力低下が起こる傾向にある。

【0077】＜接合体＞また、上述した本発明の高分子電解質膜またはフィルム等を電極に設置することによって、本発明の高分子電解質膜またはフィルム等と電極との接合体を得ることができる。この接合体の作製方法としては、従来から公知の方法を用いて行なうことができ、たとえば、電極表面に接着剤を塗布し高分子電解質膜等と電極とを接着する方法または高分子電解質膜等と電極とを加熱加圧する方法等がある。この中でも本発明のスルホン酸基含有芳香族ポリアリーレンエーテル化合物またはその樹脂組成物を主成分とした接着剤を電極表面に塗布して接着する方法が好ましい。高分子電解質膜等と電極との接着性が向上し、また、高分子電解質膜のイオン伝導性を損なうことが少なくなると考えられるためである。

【0078】＜燃料電池＞また、上述した高分子電解質膜またはフィルム等と電極との接合体を用いて、燃料電池を作製することもできる。本発明の高分子電解質膜またはフィルム等は、耐熱性、イオン伝導性、耐水性および加工性に優れているため、高温での運転にも耐え得り、良好な出力特性を有し、劣化が少なく、作製が容易な燃料電池を提供することができる。

【0079】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0080】＜実施例1＞9、9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン(アルドリッチ社製)1.00g、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン(東京化成社製)0.72g、4,4'-ジフルオロジフェニルスルホン(東京化成社製)1.45g、炭酸カリウム(ナカライテスク社製)0.91g、N-メチルピロリドン(ナカライテスク社製)20mlを、ディーンスタークトラップ、コンデンサー、攪拌機および窒素供給管を備えた50ml容の4つ口丸底フラスコに仕込んだ。この混合物をオイルバス上100℃に加熱したのち、トルエン(ナカライテスク社製)10mlを加え、150℃に加熱して1時間還流に供してトルエンを留去した。オイルバスを175℃、200℃と順次昇温してトルエンを留去するとともに、200℃で6時間重合を続けた。冷却後、この溶液を150mlメタノール(ナカライテスク社製)中に注ぎ化合物を析出させた後、その化合物を水洗し、乾燥した(収率94%)。この化合物の¹H-NMRを図1示す。図1において、スルホン基オルト位プロトン(図1中のB)とフルオレン環4位、5

位プロトン（図1中のH）のシグナルが低磁場側に現われることにより、BおよびHの積分強度と他の積分強度との比から、図1における構造式において $n \equiv 50$ と計算されるため、スルホン化前の本実施例の化合物であることが確認された。この化合物400mgを濃硫酸20mlとともに30℃で2時間撹拌した。反応後、過剰の水中に注いで生成した沈殿を濾取した。水洗を繰り返した後、生成物を乾燥することでスルホン化した本実施例の化合物を得た。この化合物の $^1\text{H-NMR}$ を図2に示す。図2において、図2中の構造式に示すフルオレン環上の各芳香環にスルホン酸基が導入されたことによるスルホン酸基のオルト位プロトン（計6個）の低磁場シフトが見られ、このことによる低磁場シグナルの積分強度と高磁場シグナルの積分強度との比が上記共重合比（ $n \equiv 50$ ）に対応していることにより、フルオレン環に4個のスルホン酸基が定量的に導入された化合物であることが確認された。このスルホン化された化合物200mgをN-メチルピロリドン2mlに溶解し、ガラス板上に流延した後、溶媒を留去することで厚さ約15 μm の高分子電解質膜が得られた。

【0081】＜実施例2＞9, 9-ビス（4-ヒドロキシフェニル）フルオレン0.60g、ビス（4-ヒドロキシフェニル）スルホン1.00g、4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホン1.45g、炭酸カリウム0.91g、N-メチルピロリドン20mlを用い、実施例1と同様に重合した（収率94%）。その後実施例1と同様にスルホン化した。この化合物の $^1\text{H-NMR}$ を図3に示す。図3において、図3中の構造式に示すようにフルオレン環上の各芳香族環にスルホン酸基が導入されたことによる低磁場シグナル積分強度の増加量が、フルオレン環含有ユニットを30モル質量%含む共重合体である本実施例の化合物に対応したものとなっているため、フルオレン環に4個のスルホン酸基が定量的に導入された化合物であることが確認された。その後、実施例1と同様の方法で高分子電解質膜を作製した。

【0082】＜実施例3＞9, 9-ビス（4-ヒドロキシフェニル）フルオレン1.00g、ビス（4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル）メタン（旭有機材工業社製、商品名「B125X-F」）0.73g、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン（東京化成社製）1.64g、炭酸カリウム0.91g、N-メチルピロリドン20mlを用いて実施例1と同様に重合した（収率98%）。この化合物の $^1\text{H-NMR}$ を図4に示す。図4において、図4中の各シグナルは図4中に示す構造式の各プロトンに由来すると判断することができ、各シグナルの積分強度比よりフルオレン環含有ユニットを50モル質量%含む共重合体であると確認できるため、スルホン化前の本実施例の化合物であることが確認された。この化合物を実施例1と同様の条件でスルホン化した。この化合物の $^1\text{H-NMR}$ を図5に示す。図5にお

いて、フルオレン環ユニットのみに4個のスルホン酸基が導入された場合に低磁場側へシフトするシグナル量が測定結果と一致するため、フルオレン環に4個のスルホン酸基が定量的に導入された化合物であることが確認された。その後、実施例1と同様の方法で高分子電解質膜を作製した。

【0083】＜実施例4＞9, 9-ビス（4-ヒドロキシフェニル）フルオレン10gを濃硫酸50mlとともに室温下で5時間撹拌した。反応後200mlの水で希釈した後、トルエンで抽出した。抽出物を濃縮し、 $^1\text{H-NMR}$ 測定した結果を図6に示す。図6において、図6中の構造式に示すスルホン酸基が導入されたことにより現われた各プロトンのシグナルの形状から、9, 9-ビス（4-ヒドロキシフェニル）フルオレンに4個のスルホン酸が導入されていることが確認された。得られた9, 9-ビス（4-ヒドロキシフェニル）フルオレンテトラスルホン酸は水酸化ナトリウム（ナカライテスク社製）水溶液により、ナトリウム塩として精製した。

【0084】合成したモノマー2.16g、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（ナカライテスク社製）0.65g、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン1.64g、炭酸カリウム0.91g、N-メチルピロリドン20mlを用いて実施例1と同様に重合し（収率89%）、フルオレン環上に4個のスルホン酸基が導入された化合物が得られた。その後、実施例1と同様の方法で高分子電解質膜を作製した。

【0085】＜比較例1＞9, 9-ビス（4-ヒドロキシフェニル）フルオレン1.00g、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン0.65g、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン1.64g、炭酸カリウム0.91g、N-メチルピロリドン20mlを用いて実施例1と同様に重合した（収率93%）。この化合物の $^1\text{H-NMR}$ を図7に示す。図7において、図7中の各シグナルは図7中に示す構造式の各プロトンに由来するものであり、各シグナルの積分強度比よりフルオレン環含有ユニットを50モル質量%含む共重合体であると判断できるため、スルホン化前の本比較例の化合物であることが確認された。この化合物を実施例1と同様の条件でスルホン化した。この化合物の $^1\text{H-NMR}$ を図8に示す。図8において、フルオレン環のみにスルホン酸基が導入された場合よりも低磁場側に現われるシグナル量が多いため、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパンユニットにもスルホン酸基が導入されている比較例1の化合物が得られていることがわかった。その後、実施例1と同様の方法で高分子電解質膜を作製した。

【0086】＜分析結果および性能評価＞ここで、実施例1～4および比較例1において得られた高分子電解質膜について実施した、(i)対数粘度、(ii)ガラス転移温度、(iii)NMRスペクトルの測定は、下記

の測定方法に従った。NMRスペクトルを除く測定結果を表1にまとめる。NMRスペクトルの測定結果は、図1～図8に示す。

【0087】また、実施例1～4および比較例1において得られた高分子電解質膜について実施した、(iv)イオン伝導性測定、(v)加工性、(vi)耐久性、(vii)耐熱性の測定あるいは評価は、下記の測定方法あるいは評価方法に従った。その結果を表1にまとめる。

【0088】＜測定方法および評価方法＞

(i) 対数粘度の測定

実施例および比較例の化合物粉末を、0.5g/dlの濃度となるようにN-メチルピロリドンに溶解し、30℃の恒温槽中でウベローデ粘度計を用いて対数粘度測定を行なった。対数粘度は $\{\ln(ta/tb)\}/c$ の式から評価した。ここで、taは試料溶液の落下秒数、tbは溶媒のみの落下秒数、cは化合物濃度(g/dl)である。

【0089】(ii) ガラス転移温度の測定

島津製作所(株)社製DSC-50を用い、試料10mgについて、アルゴン雰囲気中、昇温速度20℃/minで測定した。

【0090】(iii) NMRスペクトルの測定

実施例および比較例の試料を、重水素化DMSOに溶解し、Varian社製、Unity-500(1H-NMR、温度80℃)およびGemini-200(13C-NMR、温度60℃)を用いて測定した。次に、測定スペクトルを分析し、実施例および比較例の試料の化学構造を推測した。

【0091】(iv) イオン伝導性の測定

自作測定用プローブ(テフロン(R)製)上で、得られた高分子電解質膜からなる短冊状膜試料の表面に白金線(直径:0.2mm)を押しあて、80℃、95%RHの恒温、恒湿オープン(株式会社ナガノ科学機械製作所製、LH-20-01)中に試料を保持し、白金線間のインピーダンスをSOLARTRON社製、1250F REQUENCY RESPONSE ANALYSE Rにより測定した。

【0092】測定の際には、極間距離を変化させて測定し、極間距離とC-Cプロットから見積もられる抵抗測定値をプロットした勾配から、下記の式により膜と白金線間の接触抵抗をキャンセルした導電率を算出し、当該高分子電解質膜のイオン伝導性とした。

導電率の計算式: 導電率[S/cm] = $1/\text{膜幅}[\text{cm}] \times \text{膜厚}[\text{cm}] \times \text{抵抗極間勾配}[\Omega/\text{cm}]$

(v) 加工性の評価

白金担持量が20wt%であるカーボンブラック0.72gと、ナフィオン(R)溶液(デュボン社製、「ナフィオン(R)」溶液20%)1gとを、均一になるようにグリセリン5gに混合分散することによって、ベース

トを調整した。次いで、テフロン(R)フィルム(FEP)の一方の面に、このペーストをアプリケーションターを用いて塗布、減圧乾燥することにより、テフロン(R)フィルム上に触媒層を形成した。

【0093】続けて、平板プレス機のプレス板の間に、触媒層が高分子電解質膜と接触するようにして、テフロン(R)フィルムと高分子電解質膜とを180℃、5MPaの条件で3分間挟持した後に、テフロン(R)フィルムを高分子電解質膜から剥離することにより、触媒層を固体高分子電解質膜に転写した。その際の触媒層の接着状況を観察して、下記の基準に従って評価した。

◎: 完全に均一に転写することができた。

○: ほぼ、均一に転写することができた。

△: 部分的に未転写の部分があった。

×: 未転写の部分が多かった。

【0094】(vi) 耐久性の評価

高分子電解質膜からなるフィルム試料を、溶封したアンブル中で、65℃の水中に浸漬して3日間放置した。処理前後のフィルム形態の変化を目視で観察し、下記の基準に従って耐久性の評価を行った。

◎: 形態に変化が見られなかった。

○: 試料がわずかに膨潤した。

△: 形態に崩れが見られた。

×: 試料が溶解した。

【0095】(vii) 耐熱性の評価

高分子電解質膜からなるフィルム試料を、島津製作所(株)社製、TGA-50を用い、アルゴン雰囲気中、昇温速度10℃/minでフィルム試料を加熱し、フィルム試料が3質量%減少したときの温度を測定した。

【0096】

【表1】

			実施 例 1	実施 例 2	実施 例 3	実施 例 4	比較 例 1
重合体の測定結果	スルホン化前	対数粘度 (dl/g)	0.58	0.56	0.54	-	0.37
		ガラス転移 温度(°C)	267	255	243	-	235
		NMR スペクトル	図 1 参照	-	図 4 参照	-	図 7 参照
	スルホン化後	対数粘度 (dl/g)	0.50	0.56	0.51	0.44	0.41
		ガラス転移 温度(°C)	-	-	-	-	-
		NMR スペクトル	図 2 参照	図 3 参照	図 5 参照	図 6 参照	図 8 参照
評価結果	高分子電解質膜の	イオン伝導性(S/cm)	0.21	0.11	0.15	0.17	破損
		加工性	◎	◎	◎	◎	△
		耐久性	◎	◎	◎	◎	×
		耐熱性(°C)	303	312	299	297	282

【0097】以上の結果より、実施例 1～4 の高分子電解質膜は、比較例 1 の高分子電解質膜よりも、イオン伝導性、加工性、耐久性および耐熱性に優れていた。

【0098】また、重合した後にスルホン化することにより作製した実施例 1～3 の高分子電解質膜とスルホン化した後に重合することにより作製した実施例 4 の高分子電解質膜のイオン伝導性、加工性、耐久性および耐熱性は変わらなかった。

【0099】今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

【0100】

【発明の効果】本発明のスルホン酸基含有芳香族ポリアリーレンエーテル化合物は、スルホン酸基の導入量を高度に制御できるため、優れたイオン伝導性に加え、加工

性、耐久性、耐熱性にも優れた高分子電解質膜の素材として好適に用いることが可能である。また、本発明のスルホン酸基含有芳香族ポリアリーレンエーテル化合物は、製造工程が簡便であるため、品質が安定しており、製造コストが低いという優れた性質を有する。

【0101】同様に、本発明の樹脂組成物も、優れたイオン伝導性に加え、加工性、耐久性、耐熱性にも優れた高分子電解質膜の素材として好適に用いることが可能である。また、本発明の樹脂組成物も、品質が安定しており、製造コストが低いという優れた性質を有する。

【0102】さらに、本発明の高分子電解質膜も同様に、優れたイオン伝導性、加工性、耐久性、耐熱性を有し、かつ、品質が安定しており、製造コストが低いため、燃料電池等の素材として好適に用いることが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 実施例 1 のスルホン化前の化合物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルおよび当該スペクトルより同定される化学構造を表わす図である。

【図 2】 実施例 1 のスルホン化後の化合物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルおよび当該スペクトルより同定される化学構造を表わす図である。

【図 3】 実施例 2 のスルホン化後の化合物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルおよび当該スペクトルより同定される化学構造を表わす図である。

【図 4】 実施例 3 のスルホン化前の化合物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルおよび当該スペクトルより同定される化学構造を表わす図である。

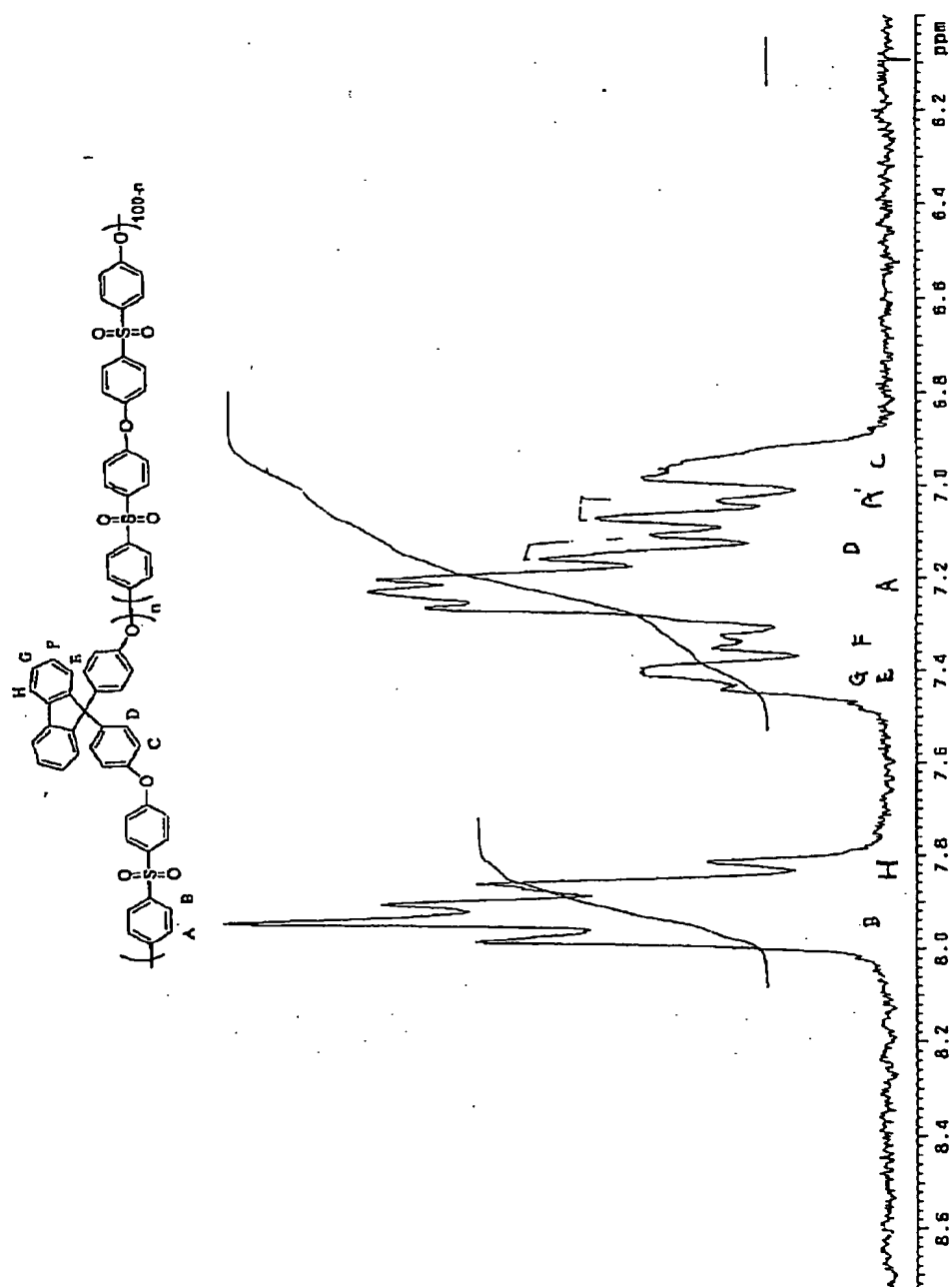
【図 5】 実施例 3 のスルホン化後の化合物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを表わす図である。

【図 6】 実施例 4 の 9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンスルホン化物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルおよび当該スペクトルより同定される化学構造を表わす図である。

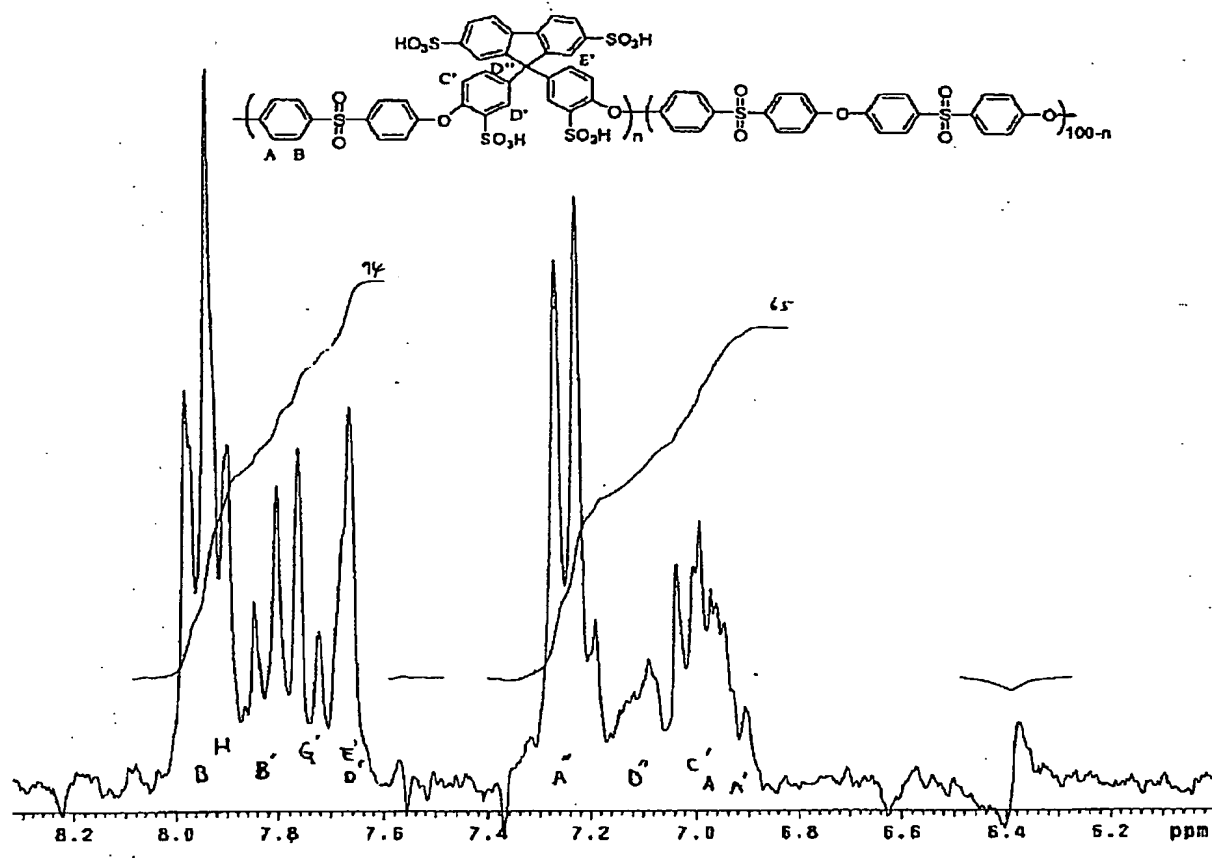
【図 7】 比較例 1 のスルホン化前の化合物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルおよび当該スペクトルより同定される化学構造を表わす図である。

【図 8】 比較例 1 のスルホン化後の化合物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを表わす図である。

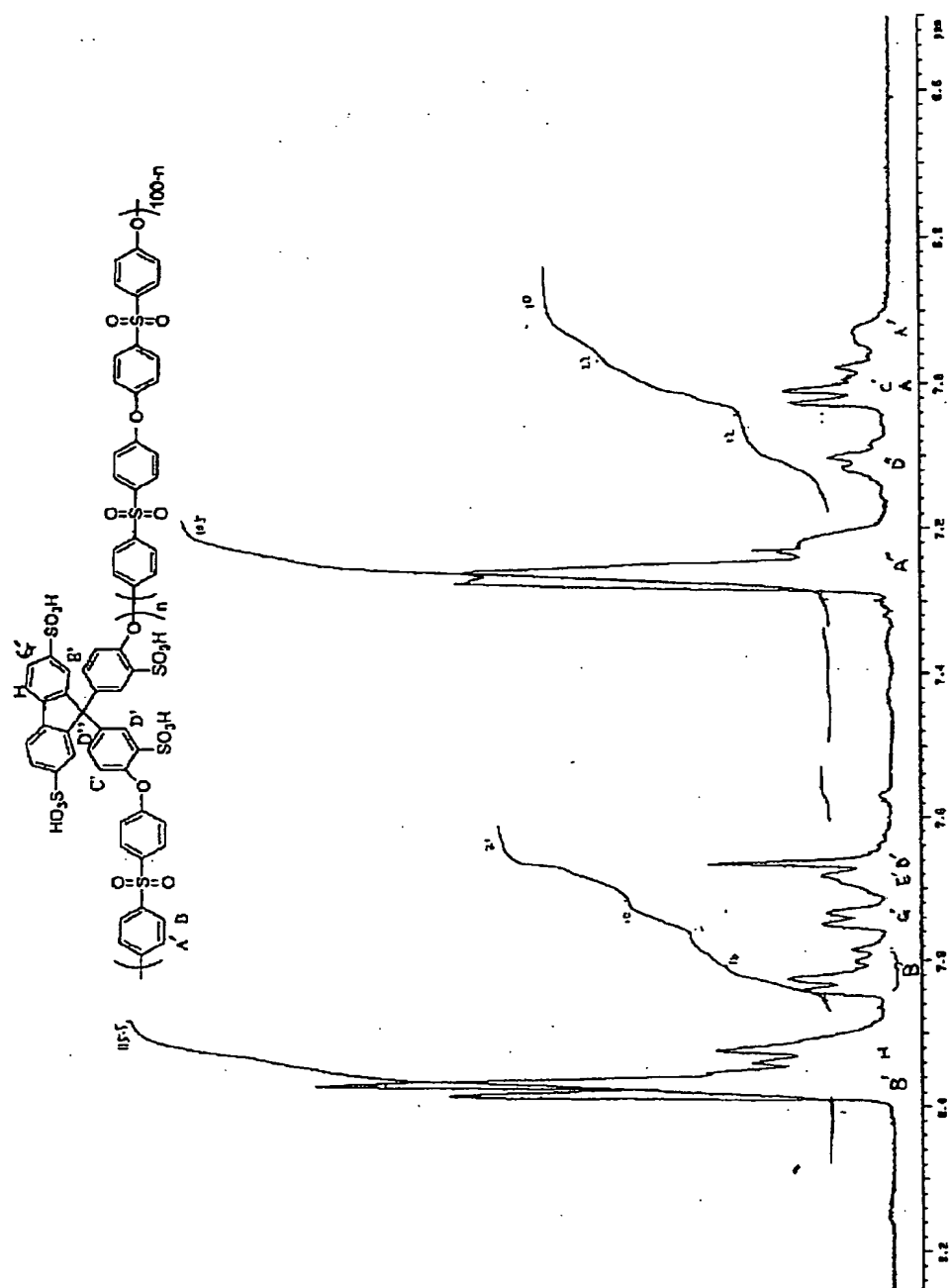
【図1】



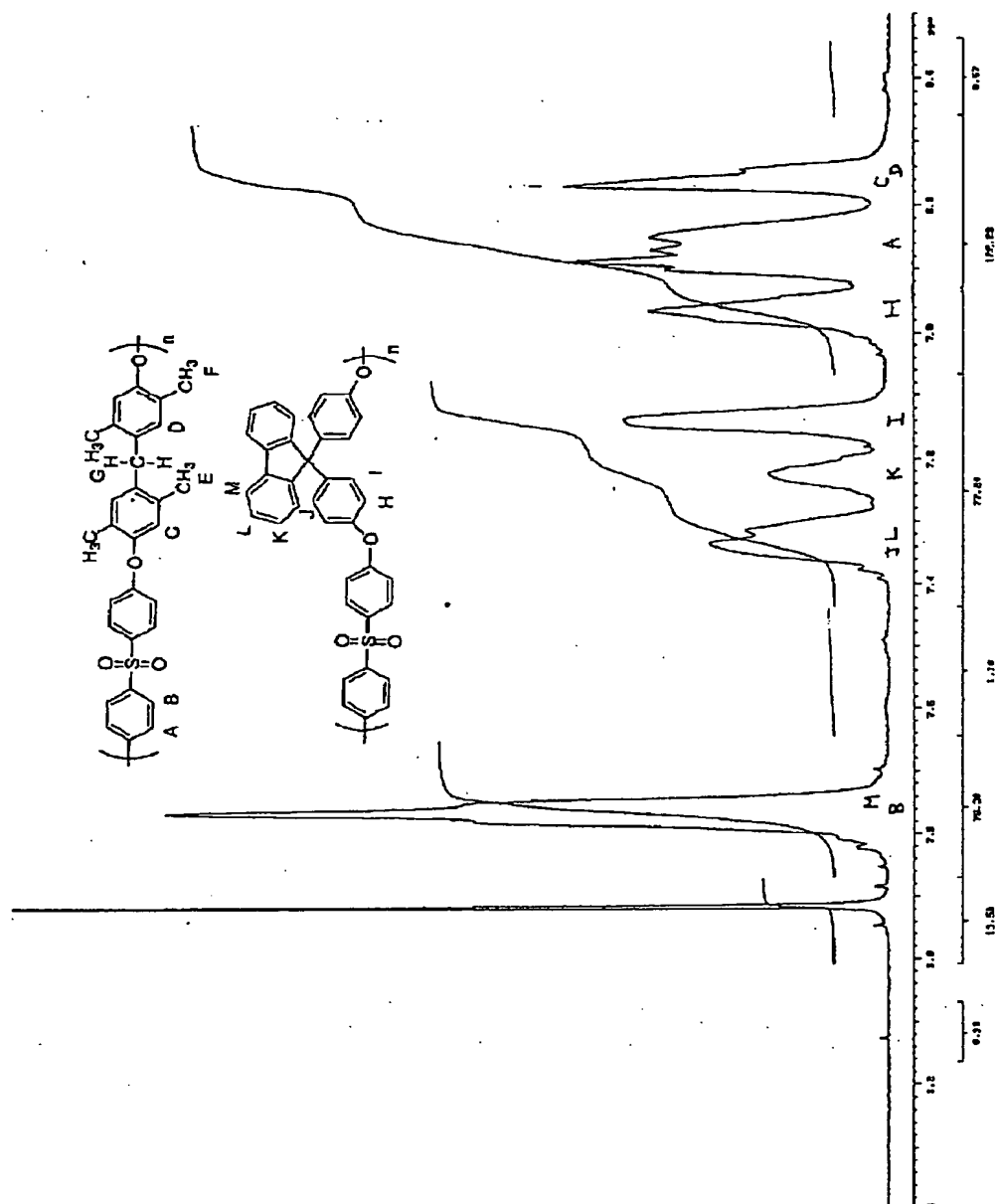
【図2】



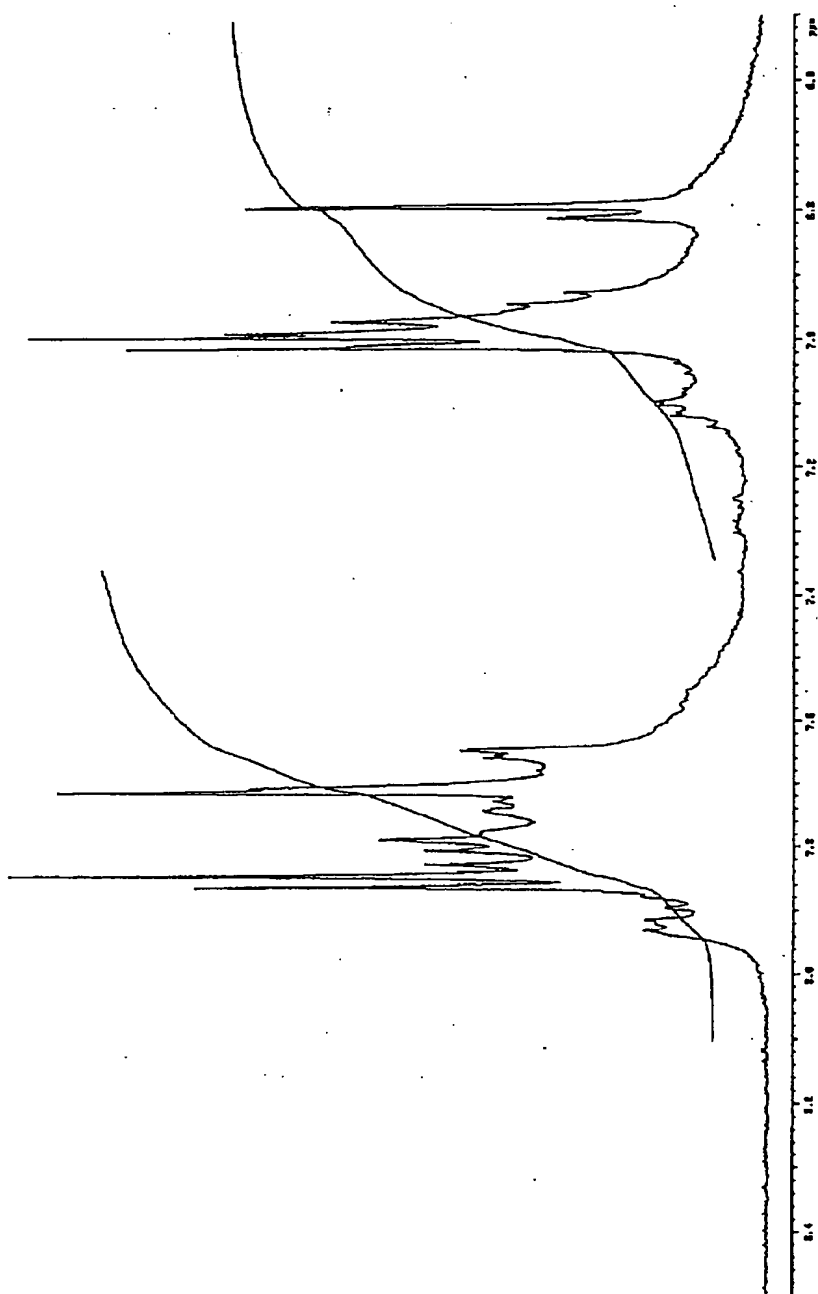
【図3】



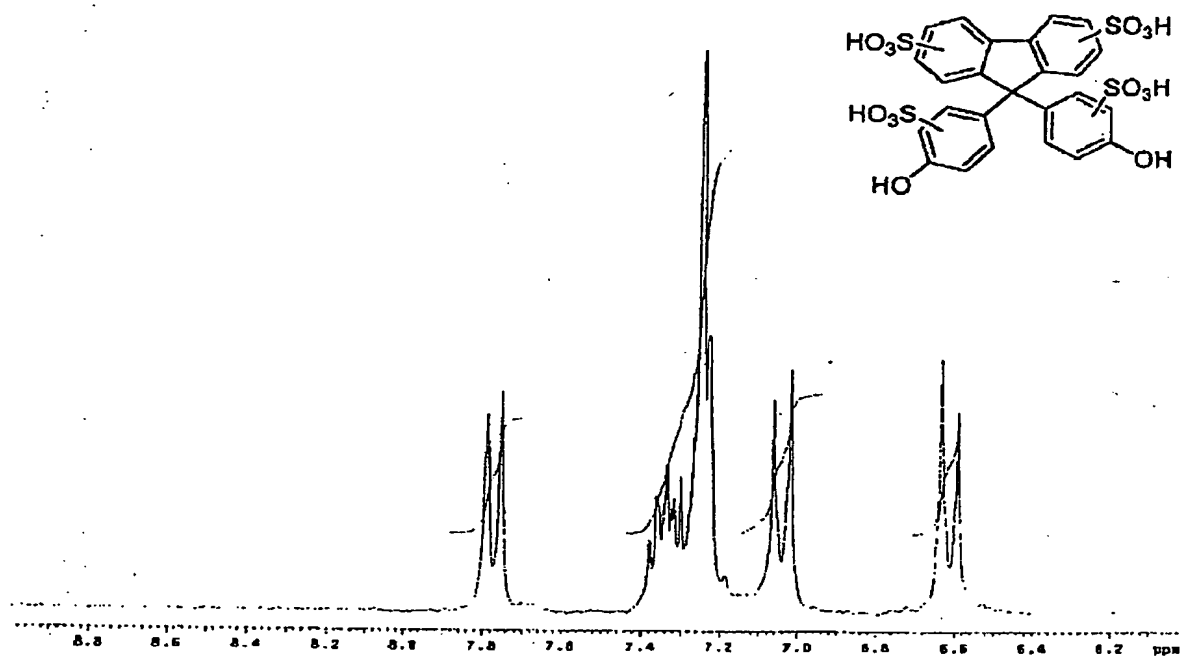
【図4】



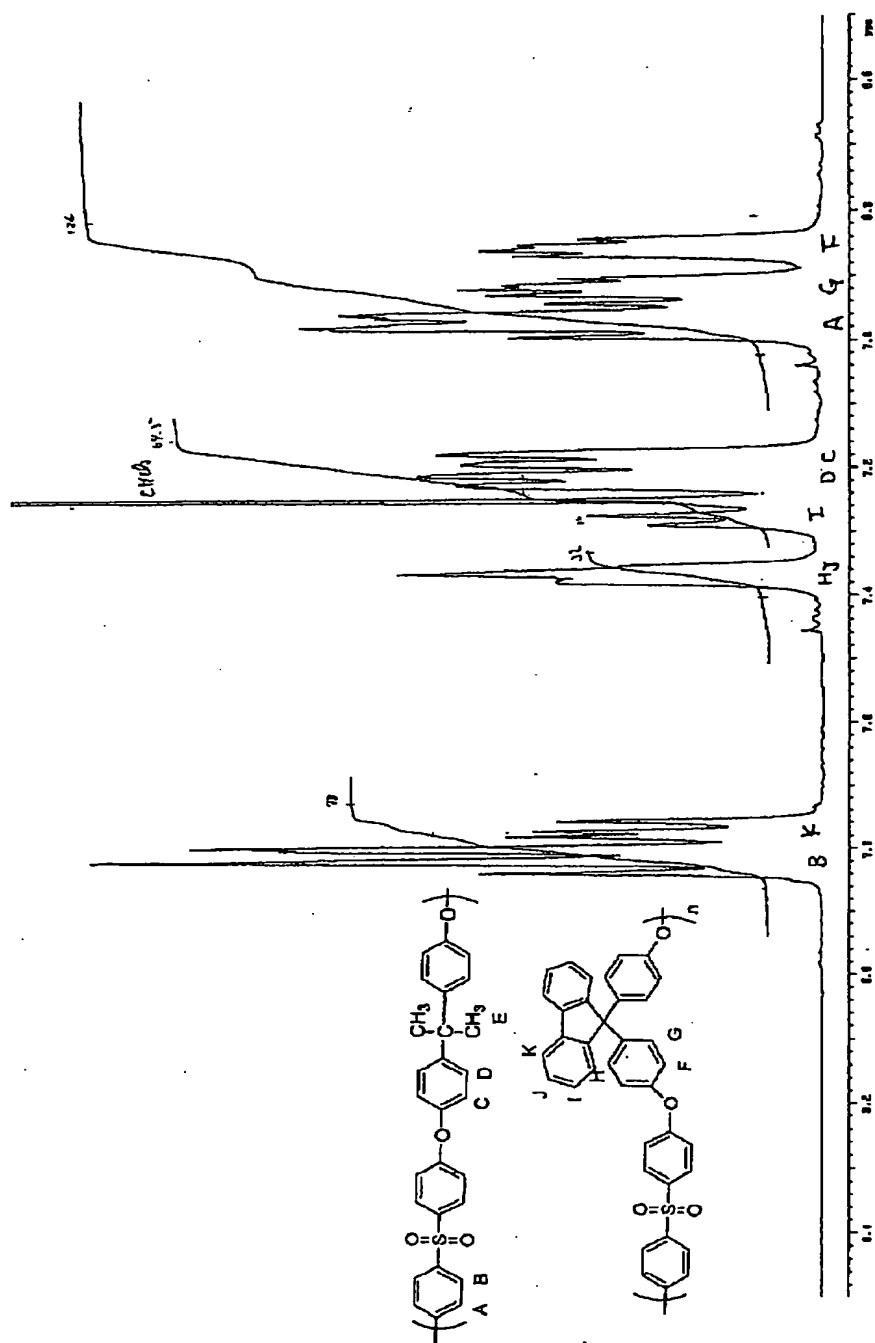
【図5】



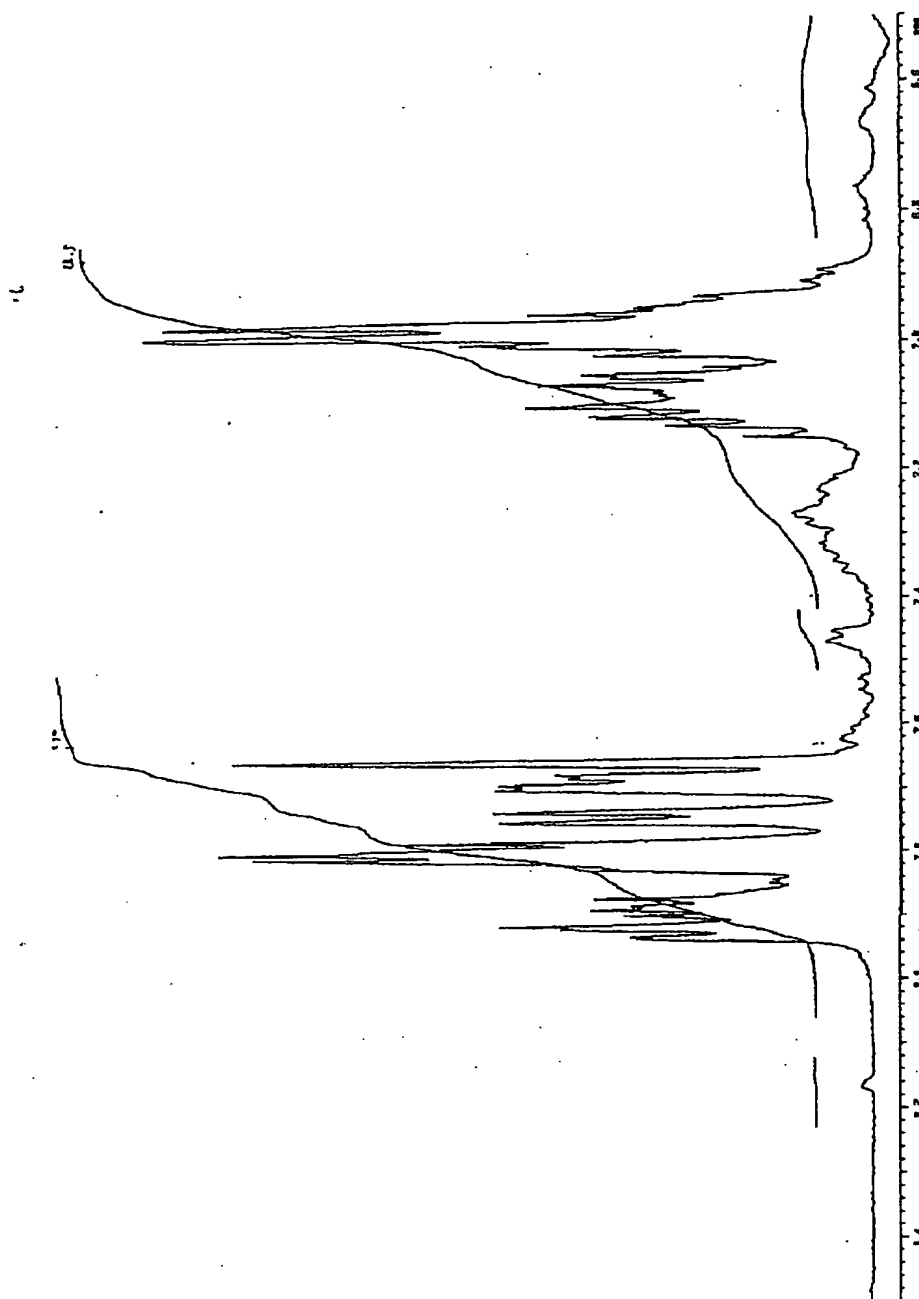
【図6】



【図7】



【図 8】



フロントページの続き

(72) 発明者 中尾 淳子

滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 舘盛 寛

滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

(23)

特開 2 0 0 3 - 1 4 7 0 7 4

(72) 発明者 ▲高▼瀬 敏

滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡

績株式会社総合研究所内

F ターム (参考) 4F071 AA51 AA64 AF42 AH15 BA02

BB02 BC01

4J005 AA21 AA23 BA00 BD06

5H026 AA06 CX05 HH00 HH05